

⑯特許公報 (B2) 昭56-23969

⑯Int.Cl.³

C 07 C 27/14
B 01 J 23/88
27/18
C 07 C 47/22
57/055

識別記号

庁内整理番号

6742-4H
6674-4G
7059-4G

⑯⑯公告 昭和56年(1981) 6月3日

発明の数 1

(全7頁)

1

⑯オレフィンをアルデヒドおよび酸への酸化法

よりなる群から選択されるオレフィンと分子状酸素含有ガスとを気相にて、後記実験式

⑯特 願 昭47-11016

 $A_a B_b C_c F_d B_i e M o_f O_x$

⑯出 願 昭47(1972) 2月1日

公 開 昭47-17711

5 (式中、Aはアルカリ金属、Bはりんまたはヒ素、Cは元素の周期律表第IIA族および第IIB族よりなる群から選択される少くとも1種の元素であり、aは0ないし0.1以下、bは0ないし3、cは0.1ないし10、dは0.1ないし6、eは0.1ないし6、fは8ないし16、およびxは存在する元素の原子価を満足する酸素の原子数である)をもつ触媒の存在下で反応させることを特徴とするプロピレン、イソブチレンおよびその混合物よりなる群から選択されるオレフィンを相当する不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸に変換させる方法。

⑯優先権主張 ⑯1971年2月4日 ⑯米国(US)

⑯112782

発明の詳細な説明

⑯発明者 ロバート・カール・グラセエリイ
アメリカ合衆国オハイオ州チャグ
リン・フォールス・グリーントリ
ー・ロード130

本発明はオレフィンの酸素付加炭化水素化合物への接触的酸化法にかかる。更に詳しく言うと、

⑯発明者 アーサー・フランシス・ミラー
アメリカ合衆国オハイオ州リイン
ドハースト・サウス・セツジウイ
ツク・ロード4827

20 本発明は低分子量α-オレフィン例えればプロピレンおよびイソブチレンを相当する不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸例えればアクリレイン、メタクロレイン、アクリル酸およびメタクリル酸にそれぞれ変換する方法にかかる。

⑯発明者 ハーレイ・フォチ・ハードマン
アメリカ合衆国オハイオ州リイン
ドハースト・フォード・ロード
1287

25 本発明法はオレフィンと酸素のガス状混合物を気相で、鉄、ピスマス、モリブデンおよび元素周期律表第II族から選択される少くとも1種の元素の酸化物を主成分とするまたはそれにりん、ヒ素およびアルカリ金属の酸化物を含有せしめた固体

⑯出願人 ザ・スタンダード・オイル・コン
パニー

30 触媒と接触せしめる。

アメリカ合衆国オハイオ州クレバ
ランド・エス・ダブリュ・プロス
ペクト・アベニュ 101 ミドランド・
ビルジング

本発明の触媒は工程を効率的および経済的に操作し得る多数の利点を有する。本発明の触媒は反応条件下で秀れたレドックス安定度(redox stability)を有する。更に、本発明の触媒は低いピスマス含有量でオレフィンを酸素付加生成物

⑯代理人 弁理士 松方幸輔

35 に変換せしめるのに高い活性および選択率を示す。従つて触媒の主成分が低価格である。触媒成分の

⑯引用文献

特 公 昭39-3670 (JP, B1)
特 公 昭44-4771 (JP, B1)
特 公 昭45-6142 (JP, B1)
特 公 昭47-42 (JP, B1)

触媒化学 山中龍雄著 昭31. 6 第103~
105頁 日刊工業新聞社発行

⑯特許請求の範囲

1 プロピレン、イソブチレンおよびその混合物

この低価格と触媒製造の容易性とから本発明の触媒を経済的見地から更に甚だ強い興味をもたらしめる。

米国特許第2941007号にモリブデン酸ビスマスまたはりんモリブデン酸ビスマス触媒の存在下でα-オレフインから不飽和アルデヒドおよびケトンの製造法が記載されている。又、米国特許第3171859号に鉄、ビスマス、りんおよびモリブデンの酸化物よりなる触媒の存在下で不飽和アルデヒドを製造する方法が記載されている。¹⁰ 前記2つの米国特許明細書中に記載されてる変換率と比較する時、本発明の触媒はビスマス含有量が低くても高度に活性であることは予期し得なかつたことである。

本発明の更に利点とするところは、オレフインを直接不飽和脂肪酸に変換できることである。特定の条件下で、オレフインを酸化して直接不飽和脂肪酸を高収率で得ることができ、商業的に1段階法にて例えばプロピレンをアクリル酸に変換するためのプラント費用は2段階法の場合よりもかなり低くなる。

本発明の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造するのに使用する反応剤は酸素および低級アルケン例えはプロピレンまたはイソブチレンまたはその混合物である。反応器に供給するオレフイン中にパラフィン炭化水素例えはエタン、プロパン、ブタン、ペンタン等が混合していても差支なく、例えはプロピレン-プロパン混合物を供給原料として用いてよい。従つて、特別に調製することなく、石油精製工程において生成する通常の混合物の流れを原料として使用し得る。同様に、希釈剤例えは窒素および炭素の酸化物を有害な影響を与えることなしに反応混合物中に存在させてよい。

本発明の好ましい1実施例においては、プロピレンまたはイソブチレンおよび酸素よりなる混合物と触媒とを高温度、大気圧または大気圧に近い圧力下で接触させる。

本発明に使用する酸素はいかなる酸素源を使用してもよい。然し、経済的理由から酸素源として空気を使用するのが好ましい。純技術的見地からは、比較的純粋な分子状酸素は均等な結果を与える。反応器に供給する酸素対オレフインのモル比は5:1ないし0.5:1の範囲内であり、約1:

1ないし3:1のモル比が好ましい。

本発明者は、ある場合には反応器に供給する混合物中に水を加えると不飽和アルデヒドおよび(または)不飽和酸の収率および反応の選択率を向上せしめることを発見した。然し、水が反応間に生成する限りにおいては水は余り重要でない。水を加える場合には、一般に加える水対オレフインのモル比は約0.2ないし20:1の範囲内である。1:1ないし20:1の比が特に望ましい。

反応は約260ないし約48.2℃(約50.0ないし約90.0°F)の範囲内の温度で実施する。好ましい温度範囲は約28.7.8ないし39.9℃(約55.0ないし75.0°F)である。

反応を実施する圧力は変換率に対していくらか影響を与え、反応を約大気圧または僅かに過大気圧(2ないし5気圧)で実施するのが良い。

本発明法において見かけ接触時間は特に厳密を要する条件ではなく、0.1ないし約50秒の範囲内の接触時間でよい。最適接触時間は反応に関与するオレフインによつて変化するのであるが、然し一般に望ましい接触時間は1ないし15秒である。

不飽和カルボン酸の収率は高い反応温度、オレフインに対する酸素の高い割合および長い接触時間によつて高められ、そしてその逆が不飽和アルデヒドの収率をよくする。不飽和カルボン酸を最高収率で得ることを望む場合には、生成した不飽和アルデヒドを本発明の触媒に循環せしめるのが好都合である。不飽和アルデヒドを循環するとプロセス水蒸気および(または)未反応オレフインも一緒に循環せしめ得る。

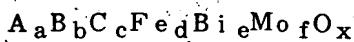
本発明法実施に対しては気相酸化反応を行うに適当なる型の装置のいかなるものも使用することができる。本発明法は連続的または断続的に実施し得る。触媒床は粒状またはペレット状触媒を用いる固定床でも、または流動床のいづれでも用い得る。流動床反応器は開放カラムであつてよく、または流動床反応器は米国特許第3230246号に記載されたような複数個の相互に通ずる反応室をもつ反応器でもよい。

反応器は反応さすべき供給混合物の導入前または導入後に反応温度にする。大規模の操業の場合においては、本発明法を連続的に行うのが望ましく、その場合には未反応オレフインの再循環が考

えられる。触媒はレドックス安定性であるが、必要ならば触媒の再生または再活性化は触媒を高温度で空気と接触せしめて行うことができる。

反応生成物は当業者に周知のいかなる方法によつて回収してもよい。例えば1つの方法は、反応器から出てくるガスを冷水または適當なる溶剤を以て洗浄して反応生成物を取出す。生成物の最終的採取は通常の方法によつて行い得る。水を洗浄剤として使用する場合には、洗浄操作の効率は水に適當な湿润剤を加えて向上せしめることができ。本発明法において、酸化剤として分子状酸素を用いた場合には、カルボニルおよびカルボン酸化合物を取り出したる後に残存する生成物混合物は処理して二酸化炭素を除去し、その残りの未反応オレフインと酸素を含有する混合物と水を反応器に循環し得る。酸化剤として分子状酸素の代りに空気を使用した場合には、カルボニル生成物を分離した後の残部生成物は無極性溶剤例えは炭化水素留分を以て洗浄して未反応オレフインを回収し、この場合には残部のガスは棄ててもよい。不飽和生成物の重合を防止するため、いづれかの段階において適當な重合防止剤を加えてよい。

本発明の触媒は、鉄、ビスマス、モリブデン、および周期律表第II族から選択される少くとも1種の元素の酸化物の混合物、錯体または化合物、またはこれにりんおよび(または)ヒ素およびアルカリ金属の酸化物を含有せしめた混合物、錯体または化合物である。本発明の触媒組成物は後記実験式にて便利に表わすことができる。



上式において、Aはアルカリ金属、Bはりんまたはヒ素またはりんとヒ素の両方、Cは元素の周期律表第IIAおよびIIB族から選択される少くとも1種の元素であり、aは0ないし0.1以下、bは0ないし3、cは0.1ないし10、dは0.1ないし6、eは0.1ないし6、fは8ないし16、xは他の元素の原子価を満足する数である。1つの好ましい触媒組成物は、Aがカリウム、Cが第IIA族の金属、上記実験式にて示した元素の原子比が、aが0ないし0.09、bが0ないし1、cが0.1ないし7、dが1ないし4、eが1ないし4およびfが12なる範囲内にある触媒組成物である。更に好ましい触媒は、第IIA族の金属がマ

グネシウムである触媒組成物である。

本発明の触媒は当業者に知られている多数の触媒製造法のいづれを用いても作ることができる。例えば、触媒は種々な成分を共沈させて作成し得る。次で、共沈した物質を乾燥し、適當な粒度に磨粹する。又は、共沈した物質をスラリー化し、噴霧乾燥する。触媒を押し出し小球とし、または当業者に知られているように油中に球状に成形されるようにしてもよい。又は、触媒成分と担体とをスラリーの形に混合し、次で乾燥したまたは触媒成分をシリカまたは他の担体上に含浸する如くしてもよい。

耐摩耗性の形の触媒は、2段階にて触媒に担体物質を加えて作成する、即ち先づ活性触媒成分と全担体物質の0ないし60重量%よりなる混合物を作成して熱処理し、次でその熱処理した触媒の粉末に残余の担体物質を加えて作成する。更に詳細な摩耗抵抗性触媒の製造法は後記の実施中に記載する。

触媒に導入するアルカリ金属の原料は酸化物またはカ焼によつて酸化物を生成する塩である。好ましい塩は硝酸塩であり、硝酸塩は入手が容易で且つ易溶性である。

触媒に導入するビスマスの原料は酸化物またはカ焼によつて酸化物を生成する塩である。最も好ましい塩は、触媒内で容易に分散し且つ加熱処理によつて安定な酸化物を生成する水溶性塩である。ビスマスを導入するのに用いる最も好ましい塩は硝酸ビスマスである。

触媒中に鉄成分を導入するには、カ焼により酸化物を生成するいかなる鉄化合物を用いてもよい。他の成分と同様に水溶性塩が好ましく、水溶性塩は容易に触媒内に均一に分散し得る。最も好ましいのは硝酸第二鉄である。周期律表第II族の金属も同様にして触媒中に導入し得る。然し、触媒成分として導入する第II族金属の原料は熱処理によつて酸化物となる不溶性炭酸塩または水酸化物も用い得る。

触媒中に導入するモリブデン成分の原料は酸化モリブデン例えは二酸化物、三酸化物、五酸化物、三二酸化物のいづれでも用い得る。更に好ましいのは加水分解し得るまたは分解し得るモリブデン塩例えはハロゲン化モリブデンである。モリブデンに対する好ましい原料はヘプタモリブデン酸ア

ンモニウムである。

ヒ素に対する原料はオルトヒ酸である。りんに対する原料はアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはアンモニウム塩である。然し好ましいのはりん酸である。

他の元素も同様にして触媒中に導入し得る、例えば金属を用いその金属を酸化剤として作用する酸例えは硝酸で酸化し、次でその硝酸塩を触媒中に含有せしめる。然も一般に硝酸塩が入手が容易であり、そして非常に便利な原料である。

上記した以外の種々な原料および原料の変化は当業者には分るであろう。特に、前記した原料物質が多量の製造に経済的に不適当な場合には、原料物質を種々変化させて行い得る。一般に、後記する範囲内の温度に加熱すると本発明の酸化物となるものであれば、希望する触媒成分を含有するいかなる化合物も使用できる。

本発明の触媒は担体なしでも秀れた活性を示す。本発明の触媒は担体と結合して使用することもでき、全組成物の重量に対して担体物質少くとも10重量%ないし約90重量%までと結合して用いるのが好ましい。既知のいかなる担体物質も使用でき、例えはシリカ、アルミナ、炭化ケイ素、二酸化チタン、アランダム、酸化ジルコニウム、アルミナシリカ、無機りん酸塩例えりん酸アルミニウム、珪酸塩、アルミニン酸塩、ホウ酸塩、炭酸塩、軽石、粘土等であり触媒使用条件下で安定なるものはいかなる物質でもよい。

触媒活性は触媒を高温度に熱することによつて高められる。一般に、触媒混合物を乾燥し、約260ないし約982℃(約500ないし約1800°F)、好ましくは約482ないし704℃(約900ないし1300°F)の温度に約2ないし24時間またはそれ以上の時間熱する。触媒の活性が不充分なる時は、触媒を約538℃(約1000°F)以上の温度(ただし触媒に有害な温度以下)に更に熱する。

一般に、触媒の活性は温度を高くする程短い時間で得られる。一定条件下で十分な活性化が得られたかどうかはその触媒の試料をとり出して接触活性を確める。活性化は開放室で空気または酸素を循環せしめて実施するのが望ましい。

更に触媒を使用する前に、260ないし538℃(500ないし1000°F)の温度で限定され

た量の空気の存在下で還元剤を以て触媒を前処理または活性化すると又良い結果を与える。

本発明の触媒の好ましい製造法および本発明法の詳細を次に実施例にて示す。ただし、本発明は

5 その実施例に示すところに限定されるものでない。

不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の製造に加えて、本発明の触媒はオレフィン例えはブロピレンおよびイソブチレンを酸素およびアンモニアと混合して相当する不飽和ニトリルに変換す

10 るのにも使用し得る。

参考例 1-4

これらの参考例における触媒は、米国特許第2941007号および第3171859号に記載の方法によつてそれぞれ作成した。

15 実施例1、3-5および7-9、および参考例5

これらの実施例にて使用する本発明の触媒は以下に示す適当な原料を用いて実質的に同じ方法にて作成した。

8.0重量% $K_{0.07}Mg_{4.5}Fe_4Bi_2P_{0.5}Mo_{12}O_{51}$

20 2.0重量% SiO_2 の組成をもつ触媒を次のようにして作成した。 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$

(70.6g)を水中に最少の加熱をしながら溶解する。これに、 H_3PO_4 (8.5重量%) 1.9gおよびジュポン・ルドツクスAS (Dupont Ludox

25 AS) (3.0重量%) コロイドシリカゾル76.7gを攪拌しながら加える。この溶液を室温で1.5分間攪拌する。この溶液に水中に溶かした

$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (53.7g)を加え、次で

$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (38.5g)、 KNO_3

30 (0.23g)および HNO_3 (6.8重量%) 8cc含有する水中に溶かした $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$

(32.4g)を連続して加える。そのスラリーをゲル生成が起るまで一定に攪拌しながら加熱する。次でゲルを132℃(約270°F)で乾燥する。

35 得られた触媒を316℃(600°F)で5時間そして549°F(1020°F)で20時間熱処理し、次で20-35タイマー・スクリーン・メッシュの粒度にした。

実施例 2

40 $Mg_{4.5}Fe_4Bi_2P_{0.5}Mo_{12}O_{51}$ の組成をもつ担体のない触媒を次のようにして製造した。

$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ を最少の加熱をしながら水中に溶解し、これに H_3PO_4 (8.5重量%) 1.9gを加える。この溶液を室温で1.5分間攪拌

する。水中に溶かした $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

(53.7%)を上記溶液に加え、次で

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (38.5%)および濃 HNO_3 (68重量%) 6ccを含有する水中に溶かした

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (32.4%)を連続して加え 5 る。スラリーをゲル生成が起るまで一定に攪拌しながら加熱する。次でゲルを約132°C (270°F)で乾燥する。得られた触媒を316°C (600°F)で5時間および549°C (1020°F)で20時間加熱処理し、次で20-35タイマー・スクリーン・メッシュの大きさにした。

実施例 6

60重量% - $\text{Mg}_{4.5}\text{Fe}_4\text{Bi}_2\text{P}_{0.5}\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$ - 40重量% SiO_2 の組成をもつ耐摩耗性

(attrition-resistant) 触媒を次のようにし 10 て作成した。

($\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (70.6%)を水 57.0cc中に最小の加熱をしながら溶解し、次で 8.5% H_3PO_4 (19%)と混合する。この溶液 15 に30%シリカゾル(ジユポン・ルドツクスAS) 76.7%を加え、次で水25.0cc中に $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (53.7%)含有する水溶液および水19.0cc中に $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (38.5%)を含有する水溶液を連続して加える。

この溶液を激しく攪拌しつつその溶液に、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (32.4%)、 6.8% HNO_3 (3.0cc)および水38.0ccよりなる溶液を加える。そのスラリーを非流体ケーキ(non-fluid ke)が得られるまで攪拌しながら加熱する。次で固体を316°C (600°F)の温度で5時間処理する。乾燥固体を機械的に粉碎後、粉末1000gを30%シリカゾル(ジユポン・ルドツクスAS) 11.25%および十分量の水と混合して固体40重量%のスラリーにする。その混合物を磁器ポールミル中にて20時間ポールミル処理する。得られたスラリーを次で入口温度288°C (550°F)および出口温度177°C (350°F)の

1.37m (4.5フィート)直徑ポーエン噴霧乾燥機にて噴霧乾燥する。噴霧乾燥機から得られた微小球状生成物を138°C (280°F)で炉中に置く。温度を1時間かかつて316°C (600°F)に上昇させ、その温度で3時間保持する。この物質を試験のために流動床反応器に充てんする前に、触媒を593°C (1100°F)で15時間最終カ

焼した。

実施例 11

80重量% $\text{K}_{0.07}\text{Mg}_{4.5}\text{Fe}_4\text{Bi}_2\text{P}_{0.5}\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$ - 20重量% SiO_2 の組成をもつ触媒を次のようにして作成した。

($\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (21.2%)を水中に最小の加熱をしながら溶解する。次で、 H_3PO_4 (8.5重量%) 5.7%およびジユポン・ルドツクスAS (30重量%)コロイドシリカゾル23.0%を攪拌しながら連続して加える。この溶液に、水に溶かした $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (16.1%)を加え、次で水に溶かした $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (11.5.5%)および KNO_3 (0.69%)を連続して加える。このスラリーを激しく攪拌しつつそのスラリーに、濃 HNO_3 (68重量%) 9ccを含有する水中に溶かした $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (97.2%)を加える。このスラリーを約15分間一定に攪拌する。

次で、スラリーを噴霧乾燥し、噴霧乾燥機から得た粉末をオープン中110°C (230°F)で16時間更に乾燥する。得られた乾燥粉末を1重量%グラファイトと混合し、通常のペレット化機を用いてペレット ($\frac{1}{6}'' \times \frac{3}{16}''$)にする。このペレットを232°C (450°F)で5時間加熱して硝酸塩を分解し、次で549°C (1020°F)で20時間力焼する。

実施例1乃至10および参考例1-5の酸化反応を実施するのに使用した反応器は固定床触媒床を用いる標準反応器であつた。触媒容積は約5cc、触媒メッシュサイズは20ないし35タイマー・スクリーン・メッシュであつた。反応器へのガスはローターメータを用いて計量した。反応生成物は反応器から出てくるガスを水で洗浄して回収し、ガスクロマトグラフィーにより分析した。

後記の実施例において、不飽和酸素付加炭化水素化合物への変換率は次の如く定義する。

不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸への1回通過モル%変換率 (Mole percent per pass conversion)

$$= \frac{\text{得られたアルデヒドまたは酸生成物のモル}}{\text{供給したオレフィンのモル}} \times 100$$

供給原料としてプロピレンおよびイソブチレンを使用し、本発明の触媒組成物を用いて実施した酸化反応の結果を第1表および第2表に示す。こ

11

12

これらのデータは、米国特許第2941007号および第3171859号に記載された触媒組成物を用いて得られた変換率との比較を示し、第1表の参考例1ないし4および第2表の参考例5に比較データを示してある。第1表および第2表に示したデータは、本発明の触媒を用いて得られたアクリレイン、メタクリレイン、アクリル酸および

*メタクリル酸への1回通過変換率は上記の米国特許明細書記載の触媒を用いて得られた結果よりも遙かに秀れていることを示している。

本発明の触媒はペレット化または流動化型触媒をそれぞれ用いる固定床および流動床反応器の両方においてかなり高収率で不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を生成した。

第 1 表

プロピレンのアクリレインおよびアクリル酸への変換

供給原料比(モル) : C₃ / 空気 / H₂O = 1 / 11 / 4

触媒容積 = 5 cc

予備運転(Pre-Run) = 15分

触媒粒度 = 2.0 - 3.5 メッシュ

運転時間 = 30分

実施例	触 媒 組 成	反応温度 °C (°F)	接触時間 秒	A		AA	
				A	AA	A	AA
参考例 1	50% - Bi ₉ PMo ₁₂ O ₅₂ - 50% SiO ₂	360(680)	2.5	22.8	2.9		
参考例 2	同 上	360(680)	5.0	35.6	3.5		
参考例 3	50% - Fe _{4.5} Bi _{4.5} PMo ₁₂ O ₅₂ - 50% SiO ₂	313(605)	2.5	22.0	3.9		
参考例 4	同 上	360(680)	5.0	48.5	6.8		
実施例 1	80% - Mg _{6.5} Fe ₃ Bi ₁ P _{0.5} Mo ₁₂ O ₄₉ - 20% SiO ₂	360(680)	5.0	64.4	10.6		
実施例 2	100% - Mg _{4.5} Fe ₄ Bi ₂ P _{0.5} Mo ₁₂ O ₅₁	360(680)	5.0	78.3	5.7		
実施例 3	80% - Mg _{4.5} Fe ₄ Bi ₂ P _{0.5} Mo ₁₂ O ₅₁ - 20% SiO ₂	313(605)	2.5	67.3	7.8		
実施例 4	80% - Mg _{4.5} Fe ₄ Bi ₂ P _{0.5} Mo ₁₂ O ₅₁ - 20% SiO ₂	360(680)	2.5	54.3	17.2		
実施例 5	80% - Mg _{4.5} Fe ₄ Bi ₂ P _{0.5} Mo ₁₂ O ₅₁ - 20% SiO ₂	360(680)	5.0	51.2	20.0		
実施例 6	60% - Mg _{4.5} Fe ₄ Bi ₂ P _{0.5} Mo ₁₂ O ₅₁ - 40% SiO ₂	313(605)	2.5	64.2	8.6		
耐摩耗性(粒度 50 - 80 メッシュ)							
実施例 7	80% - K _{0.07} Mg _{4.5} Fe ₄ Bi ₂ P _{0.5} Mo ₁₂ O ₅₁ - 20% SiO ₂	360(680)	5.0	71.7	12.1		
実施例 8	80% - Mg _{4.5} Fe ₄ Bi ₂ As _{0.5} Mo ₁₂ O ₅₁ - 20% SiO ₂	360(680)	2.5	68.3	10.2		
実施例 9	80% - Mg _{4.5} Fe ₄ Bi ₂ Mo ₁₂ O ₅₀ - 20% SiO ₂	360(680)	2.5	65.9	5.3		

A : アクリレインへの1回通過変換率(%) (モル基準)

AA : アクリル酸への1回通過変換率(%) (モル基準)

第 2 表

イソブチレンのメタクロレンおよびメタクリル酸への変換

反応温度: 360°C (680°F)

接触時間: 2.5秒

モル比 IC₄ = / 空気 / H₂O = 1 / 11 / 4

実施例	触媒組成	MA	MAA
参考例 5	50% - Fe _{4.5} Bi _{4.5} P ₁ Mo ₁₂ O ₅₂ - 50% SiO ₂	28.6	4.0
実施例 10	100% - Mg _{4.5} Fe ₄ Bi ₂ P _{0.5} Mo ₁₂ O ₅₁	48.5	4.8

MA: メタクロレンへの1回通過変換率(%) (モル基準)

MAA: メタクリル酸への1回通過変換率(%) (モル基準)

次に本発明の実施の態様を示す。

(1) 分子状酸素含有ガスが空気である特許請求の範囲記載の方法。

(2) オレフィンがプロピレンである特許請求の範囲記載の方法。

(3) オレフィンがイソブチレンである特許請求の範囲記載の方法。

(4) 酸素に対するオレフィンのモル比が 1 : 0.5 ないし 1 : 5 の範囲内にある上記(2)項記載の方 法。

(5) 水蒸気の存在下で実施する上記(4)項記載の方法。

1) 触媒が担体に担持されている特許請求の範囲記載の方法。

(7) 触媒が全重量に対して担体物質約 10 ないし 約 95 重量% の量にて担体上に担持されている上記(6)項記載の方法。

(8) 触媒を(a)触媒と全担体物質 0 ないし 60 重量% とよりなる混合物を約 538°C ないし 約 1093°C (約 1000 ないし 約 2000°F) の温度で酸化気中にて活性化し得られた触媒を

微粉末にし、次で(b)上記(a)からの粉末と残部の担体物質の水性スラリーとを混合し得られた混合物を乾燥し、約 399 ないし 約 1093°C (約 750 ないし 約 2000°F) の温度で熱処理して作成したものである上記(7)項記載の方法。

(9) 触媒中の C 成分が周期律表第 II A 族の元素である特許請求の範囲記載の方法。

(10) 触媒中の C 成分がマグネシウムである上記(8)項記載の方法。

(11) 固定床反応器中ペレット化触媒の存在下、随意に水蒸気を存在させて実施する特許請求の範囲記載の方法。

(12) 流動床反応器中流動床触媒の存在下、随意に水蒸気を存在させて実施する特許請求の範囲記載の方法。

(13) 酸素含有ガスが分子状酸素であり、プロセス水蒸気の存在下で実施する特許請求の範囲記載の方法。

35 (14) 反応を約 260°C ないし 約 483°C (約 500 ないし 900°F) の温度で実施する特許請求の範囲記載の方法。

